

M/39168-US

=EP-A-0 100 890

(1)

84-024545/05 A14 D21 (A96) BADI 22.07.82
BASF AG *DE 3227-334-A
22.07.82-DE-227334 (26.01.84) A61k-07/11 C08f-220/16 C08f-226
Film-forming hair-setting copolymer - contg. alkyl (meth)acrylate,
nitrogen-contg. neutrally reacting monomer, cationic gp.-contg.
monomer and olefinically unsatd. acid

C84-010453

The copolymers are prepd. by the radical co-
polymerisation of, by wt.,

- (a) 20-75 pts. of at least one 2-20 C alkyl (meth)acrylate,
- (b) 5-50 pts. of at least one N-contg. neutrally reacting water-soluble monomer,
- (c) 1-25 pts. of at least one cationic gp.-contg. monomer; and
- (d) 1-25 pts. one olefinically unsatd. 3-5 C carboxylic acid(s) copolymerisable with (a), (b) and (c).

The copolymer has a Fikentscher K value 15-75, measured in EtOH at 25° C.

USE

The copolymers are used in hair-treatment compsns., e.g. hair-sprays and fixatives, and as auxiliaries in shampoos and setting compsns.

A(4-D1, 4-F1, 12-V4) D(8-B3, 8-B4, 8-B5)

063

ADVANTAGE

The copolymers have high hair-fixing properties and are miscible with- or soluble in polar solvents, e.g. water and alcohols, and propellant gases, e.g. propane or butane.

PREFEKKED

The copolymers are prepd. esp. from (a) Et-, N- or tert. Bu- and/or lauryl (meth)acrylate,
(b) N-vinyl pyrrolidone and/or N-vinyl caprolactam,
(c) N-vinyl imidazole and/or 1-vinyl-2-Me-imidazole and
(d) (meth)acrylic acid.

The copolymers can be prepd. by soln., pptn. or suspension polymerisation. Uniform polymerisation can be achieved by slowly adding the monomers to a polymerising mixt.

EXAMPLE

A flask was charged with 10% mixt. of 90 pts. vinyl pyrrolidone, 160 pts. tert. Bu acrylate, 26 pts. methacrylic acid, 28 pts. vinyl imidazole and 300 pts. isopropanol and with 10% mixt. of 50 pts. isopropanol and 45 pts. tert. Bu perpivalate.

90% of mixts. were added in 7 hrs. after heating the

DE8227334-A

1st mixt. to boiling. A clear, viscous, yellowish soln. was obtd. 69% propane/butane could be added to a 3% isopropanol soln.

A hair spray compsn. contained, by wt., 4% copolymer, 66% EtOH/isopropanol and 30% 4:6 propane-butane. Cloudiness pt. was -35° C. (9pp200RBHDwgNo0/0)

DE3227334-A

11/39168-US

1



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 100 890
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 83106777.2

⑤① Int. Cl.³: C 08 F 220/18
A 61 K 7/11

㉔ Anmeldetag: 11.07.83

③① Priorität: 22.07.82 DE 3227334

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.84 Patentblatt 84/8

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Straub, Ferdinand, Dr.
Ziegelstrasse 20
D-6832 Hockenheim(DE)

⑦② Erfinder: Sanner, Axel, Dr.
Lorscher Ring 2C
D-6710 Frankenthal(DE)

⑦② Erfinder: Seib, Karl, Dr.
Kriemhildstrasse 36
D-6940 Weinheim(DE)

⑦② Erfinder: Linke, Wolfgang, Dr.
An der Froschlache 7
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑤④ Copolymerisate und ihre Verwendung in Haarbehandlungsmitteln.

⑤⑦ Copolymerisate, erhalten durch radikalische Copolymerisation von

a) 20 bis 75 Gew. teilen mindestens eines C₂- bis C₂₀-Alkylesters der (Meth)acrylsäure,

b) 5 bis 50 Gew. teilen mindestens eines stickstoffhaltigen, neutral reagierenden wasserlöslichen Monomeren,

c) 1 bis 25 Gew. teilen mindestens eines kationische Gruppen enthaltenden Monomeren und

d) 1 bis 25 Gew. teilen mindestens einer mit a), b) und c) copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäure,

und die gemessen in Ethanol bei 25°C einen K-Wert nach Fikentscher von 15 bis 75 aufweisen.

Copolymerisate und ihre Verwendung in Haarbehandlungsmitteln

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Haarbehandlungsmittel, das universell als Filmbildner in Haarsprays und Haarfestigern sowie als Hilfsmittel in Shampoos und Haarkuren einsetzbar ist.

Für die Haarkosmetik werden wegen ihrer vorteilhaften Eigenschaften häufig Polymere mit sauren und/oder basischen Gruppen eingesetzt. Die bisherigen Hilfsmittel mit ionischen Gruppen sind zwar in neutralisierter Form gut wasserlöslich, meist aber schlecht verträglich mit unpolaren Treibgasen auf Alkanbasis, die aus ökologischen Gründen in zunehmendem Maße als Ersatz für Fluorkohlenwasserstoffe Verwendung finden. Eine Möglichkeit, die Verträglichkeit der Polymeren mit den unpolaren Treibgasen zu verbessern, ist in der USP 4 192 861 beschrieben. Darin wird vorgeschlagen, zur Verbesserung der Löslichkeit die Neutralisation der Filmbildner mit langkettigen Aminen durchzuführen. Die Verwendung von langkettigen Aminen bringt aber Geruchsprobleme mit sich, und außerdem sind solche Amine aus toxikologischen Gründen nicht erwünscht. Mit dem bisher üblichen 2-Amino-2-methylpropanol als Neutralisierungsmittel ist es zwar möglich, wasserhaltige Haarsprayformulierungen herzustellen (USP 4 261 972); die wasserhaltigen Haarsprays führen aber zu nassen Haaren, was nicht erwünscht ist. Andere Formulierungen enthalten verschiedene Wirkstoffe und Hilfsmittel im Gemisch (siehe DE-OS 30 44 738) und werden meist in wäßriger Lösung als Shampoos oder zur Nachbehandlung gewaschener Haare verwendet. Es ist bekannt, daß Filmbildner mit ionischen Gruppen eine bessere Adhäsion auf den Haaren haben und besondere Wirkungen zeigen; ihre Formulierung in anderen Lösungsmitteln als Wasser und Alkoholen ist aber schwierig.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Bereitstellung eines Filmbildners, der sich durch hervorragende haarfestigende Eigenschaften auszeichnet, und der mit polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder Alkoholen, und mit unpolaren Treibgasen, wie Propan und Butan gleichermaßen verträglich ist, bzw. sich in den genannten Flüssigkeiten gut lösen läßt. Überraschenderweise erhält man Produkte, die der gestellten Aufgabe entsprechen, durch radikalische Polymerisation von

- a) 20 - 75 Gewichtsteilen wasserunlöslichen Monomeren
- b) 5 - 50 Gewichtsteilen wasserlöslichen stickstoffhaltigen und neutral reagierenden Monomeren
- c) 1 - 25 Gewichtsteilen radikalisch polymerisierbare kationische Gruppen tragende Monomeren und

- d) 1 - 25 Gewichtsteilen radikalisch polymerisierbare ungesättigte Carbonsäuren,

wie in den Patentansprüchen 1 und 2 definiert ist.

05

Als wasserunlösliche Monomere (a) eignen sich erfindungsgemäß Acrylester bzw. Methacrylester. Es werden Ester aus C_2 - C_{20} Alkoholen eingesetzt, wie insbesondere Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n- und tertiär Butylacrylat bzw. Butylmethacrylat oder Laurylacrylat. Auch Gemische der Acryl- bzw.

10 Methacrylester können verwendet werden.

Als wasserlösliche, stickstoffhaltige und neutral reagierende Monomere (b) für die erfindungsgemäßen Copolymeren haben sich vorzugsweise N-Vinyl-lactame erwiesen, wobei besonders N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcapro-

15 lactam zu nennen sind.

N-Vinyllactame zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen aus, und diese Eigenschaften übertragen sich auf die Copolymeren, obwohl N-Vinyllactame nur zu

20 5 - 50 % eingesetzt werden; bevorzugt sind Mengen von 10 - 40 %.

Je nach Bedarf werden Monomere (c) mit kationischen Gruppen in Mengen von 1 - 25 % eingesetzt; man kann in Relation zu den anionischen Monomeren stöchiometrische Mengen an kationischen Monomeren einsetzen und erhält

25 dabei ein sogenanntes "inneres" Salz. Es ist aber auch möglich, einen Unterschub oder einen Überschub an basischen Monomeren zu verwenden.

Als Monomere mit basischen Gruppen sind alle radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Basen verwendbar; am besten geeignet sind N-Vinyl-

30 amine wie N-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol.

Als Monomere d) mit anionischen Gruppen können erfindungsgemäß alle radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen verwendet werden. In Mengen von 1 - 25 %, bevorzugt 5 - 15 %

35 eingesetzt sind diese vorzugsweise Acrylsäure und Methacrylsäure, jedoch lassen sich auch andere der Definition von d) entsprechende Säuren, wie Ethacrylsäure oder Crotonsäure einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können nach den üblichen Polymerisationsverfahren der Lösungs-, Fällungs-, oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden. Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die Monomeren langsam zu einem polymerisierenden Gemisch zudosiert werden, da so eine gleichmäßige Polymerisation gewährleistet wird. Als Initiatoren für die

Polymerisation werden die üblichen Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert-butylperoxid, tert-Butylhydroperoxid u.a. sowie Azostarter wie Azo-bis-isobutyronitril in Mengen von 0,5 - 5 Gewichtsteilen verwendet. Die Molgewichte 05 der Polymeren liegen zwischen 5000 - 300 000, was etwa einen K-Wert von 15 - 75 entspricht. Die K-Werte wurden gemäß Fikentscher "Cellulose-chemie" 13, 58-64 (1932) bei 25°C in Ethanol als Lösungsmittel bestimmt.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

10

Beispiele

A. Herstellung des Filmbildners

15 Beispiel 1

- In einen 1-1 Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Zulauftropftrichtern werden 10 % einer Mischung aus 90 Teilen Vinylpyrrolidon, 160 Teilen tert-Butylacrylat, 26 Teilen Methacrylsäure, 28 Teilen Vinylimidazol und 20 300 Teilen Isopropanol sowie 10 % einer Mischung aus 50 Teilen Isopropanol und 45 Teilen tert-Butylperpivalat vorgelegt, der Inhalt bis zum Sieden hochgeheizt und unter Rühren die restlichen 90 % der Mischungen innerhalb von 7 Stunden gleichmäßig zugefahren. Es entsteht eine klare, gelbliche, viskose Lösung. Nach Beendigung des Zufahrens wird noch zwei 25 Stunden bei Temperatur belassen und dann abgekühlt. Zu einer 3%igen isopropanolsichen Lösung können bei 0°C 69 % Propan/Butan zugegeben werden, bis eine Trübung auftritt.

Nach den Angaben gemäß Beispiel 1 wurden folgende Polymere hergestellt.

30



Bei- spiel	ungesättigte		ungesättigte		wasserlösliches		wasserunlösliches		Löslichkeit	
	Säure	Säure	Säure	Säure	Monomere	Monomere	Monomere	Monomere	Alkohol	Propan/Butan
05	2	54 MAS	54 VI	54 VI	60 NVP	132 tBA	klar	46 %		
	3	13,5 MAS	13,5 VI	13,5 VI	60 NVP	213 tBA	klar	76 %		
	4	27 MAS	27 VI	27 VI	60 NVP	186 EA	klar	35 %		
	5	21 AS	27 VI	27 VI	60 NVP	192 tBA	klar	65 %		
	6	27 MAS	27 VI	27 VI	60 NVP	186 LA	klar	92 %		

10

MAS = Methacrylsäure, As = Acrylsäure, VI = Vinylimidazol
 NVP = N-Vinylpyrrolidon, EA = Ethylacrylat, LA = Laurylacrylat,
 tBA = tert. Butylacrylat

15

B) Haarsprayformulierungen

7.	Copolymerisat gemäß Beispiel 1	4,0 Gew.%
	Ethanol/Isopropanol	66,0 Gew.%
05	Propan/Butan 40 : 60	30,0 Gew.%
	Trübungspunkt	-35 °C
8.	Copolymerisat gemäß Beispiel 1	4,0 Gew.%
	Ethanol	56,0 Gew.%
10	Methylenchlorid	10,0 Gew.%
	Propan/Butan 40 : 60	30,0 Gew.%
	Trübungspunkt	-35 °C
9.	Copolymerisat gemäß Beispiel 1	4,0 Gew.%
15	Ethanol	31,0 Gew.%
	Methylenchlorid	35,0 Gew.%
	Propan/Butan 40 : 60	30,0 Gew.%
	Trübungspunkt	-35 °C

Patentansprüche

1. Copolymerisate, erhalten durch radikalische Copolymerisation von
- 05 a) 20 bis 75 Gew.teilen mindestens eines C_2 - bis C_{20} -Alkylesters
der (Meth)acrylsäure,
- b) 5 bis 50 Gew.teilen mindestens eines stickstoffhaltigen, neutral
reagierenden wasserlöslichen Monomeren,
- 10 c) 1 bis 25 Gew.teilen mindestens eines kationische Gruppen enthal-
tenden Monomeren und
- d) 1 bis 25 Gew.teilen mindestens einer mit a), b) und c) copoly-
15 merisierbaren olefinisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäure,
- und die gemessen in Ethanol bei 25°C einen K-Wert nach Fikentscher
von 15 bis 75 aufweisen.
- 20 2. Copolymerisate nach Anspruch 1 erhalten durch Copolymerisation von
- a) Ethyl-, n- oder t-butyl-, oder Lauryl(meth)acrylat oder deren
Gemischen
- b) N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactan oder deren Gemischen,
- c) N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methyl-imidazol oder deren Gemischen
25 und
- d) (Meth)acrylsäure.
3. Haarbehandlungsmittel enthaltend als Filmbildner Copolymerisate gemäß
Anspruch 1 oder 2.

30

D